

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : B29C 47/00, A22C 13/00, B29C 47/88	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07811
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 1995 (23.03.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT94/00099  
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juli 1994 (27.07.94)

(30) Prioritätsdaten:  
A 1845/93 13. September 1993 (13.09.93) AT

(71) Anmelder: LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT];  
Werkstrasse 1, A-4860 Lenzing (AT).

(72) Erfinder: ZIKELL, Stefan; Schacha 14, A-4844 Regau (AT).  
ECKER, Friedrich; St. Annastrasse 10, A-4850 Timelkam  
(AT). RAUCH, Ernst; Halbmoos 17/Aurach, A-4861  
Schörfling (AT). RENNER, Klaus; Starzing 16, A-4860  
Lenzing (AT). SCHÖNBERG, Anton; Feldweg 8, A-4844  
Regau (AT).

(74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Albertgasse 10/8, Postfach 224,  
A-1081 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, FI, GB,  
HU, JP, KP, KR, LK, NO, PL, RO, RU, SI, SK, UA, UZ,  
VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR PRODUCING CELLULOSE FILMS

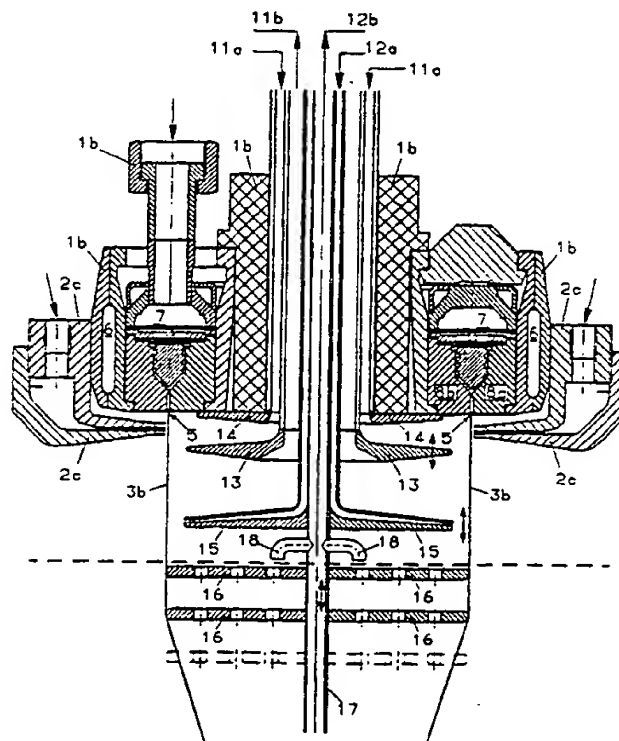
(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VEFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FOLIEN

(57) Abstract

A device is disclosed for producing cellulose films by extrusion of a heated solution of cellulose in a tertiary amine oxide. The device has an extrusion die with an extrusion slit (15) and is characterised in that a coolant gas supply (2C) for cooling the extruded film is arranged directly underneath the extrusion die. This device is particularly suitable for producing cellulose tubular films.

(57) Zusammenfassung

Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Folien durch Extrusion einer erhitzten Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid, welche Vorrichtung eine Extrusionsdüse mit einem Extrusionsspalt (15) umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar unterhalb des Extrusionsspalt eine Zuführung für Kühlgas (2C) zur Kühlung der extrudierten Folie vorgesehen ist. Die erfindungsgemäße Vorrichtung eignet sich insbesondere zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien.



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung cellulosischer Folien

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Folien durch Extrusion einer erhitzten Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid über eine Luftstrecke in ein Fällbad. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien. Im Sinne der nachfolgenden Beschreibung und Patentansprüche ist die Bezeichnung "Folie" so zu verstehen, daß damit auch andere flächige Formkörper wie Filme umfaßt werden..

Aus der US-PS 2,179,181 ist bekannt, daß tertiäre Aminoxide Cellulose zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Formkörper wie Fasern gewonnen werden können. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Lösungen ist beispielsweise aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Gemäß dieser Veröffentlichung wird zunächst eine Suspension von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid bereitet. Das Aminoxid enthält bis zu 40 Masse-% Wasser. Die wässrige Cellulose-suspension wird erhitzt und unter Druckverminderung wird so lange Wasser abgezogen, bis die Cellulose in Lösung geht.

Aus der DE-A - 28 44 163 ist bekannt, zur Herstellung von Cellulosefasern zwischen Spinn Düse und Fällbad eine Luftstrecke bzw. einen Luftspalt zu legen, um einen Düsenverzug zu erreichen. Dieser Düsenverzug ist notwendig, da nach Kontakt der geformten Spinnlösung mit dem wässrigen Fällbad eine Reckung der Fäden sehr erschwert wird. Im Fällbad wird die im Luftspalt eingestellte Faserstruktur fixiert.

Ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fäden ist weiters aus der DE-A - 28 30 685 bekannt, wonach eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in warmem Zustand zu Filamenten geformt, die Filamente mit Luft abgekühlt und anschließend in ein Fällbad eingebracht werden, um die gelöste Cellulose zu fällen. Die Oberfläche der versponnenen Fäden wird

weilers mit Wasser benetzt, um ihre Neigung, an benachbarten Fäden anzukleben, zu vermindern.

Eine Vorrichtung und ein Verfahren der eingangs erwähnten Art zur Herstellung von nahtlosen Schlauchfolien ist aus der WO 93/13670 bekannt. Gemäß diesem bekannten Verfahren wird die Celluloselösung durch eine Extrusionsdüse mit ringförmigem Extrusionsspalt zu einem Schlauch geformt, der über einen zylindrischen Dorn gezogen und in das Fällbad eingebracht wird. Damit der extrudierte Schlauch nicht an der Dornoberfläche haften bleibt, wird seine Oberfläche mit einem Wasserfilm überzogen, sodaß die Innenseite des Schlauches koaguliert und über den zylindrischen Dorn gleitet. Dies hat jedoch den Nachteil, daß das zur Benetzung der Dornoberfläche eingespeiste Wasser bis zum Extrusionsspalt steigen kann und die Düsenlippe benetzt, wodurch es nicht nur bereits beim eigentlichen Extrusionsvorgang zu unerwünschten Koagulationen kommt, sondern auch die Extrusionsdüse abgekühlt wird. Dies ist deshalb unerwünscht, da die abgekühlte Düse die zu extrudierende Lösung abkühlt, deren Viskosität dadurch derart zunimmt, daß ein einwandfreies Extrudieren zu Folien mit gleichmäßiger Dicke nicht mehr möglich ist. Dazu kommt noch, daß sich die vorbekannte Vorrichtung nur aufwendig umbauen läßt, wenn z.B. Folien mit unterschiedlichen Dicken hergestellt werden sollen.

Ein weiterer Nachteil der in der WO 93/13670 beschriebenen Vorrichtung besteht darin, daß sie keine hohen Produktionsleistungen erlaubt. Dies deshalb, weil die Kühlung des Extrudates nicht effizient genug ist, da die Wärme der erhitzten, extrudierten Folie nicht schnell genug abgeführt werden kann.

Die zu extrudierenden Celluloselösungen müssen u.a. aufgrund ihrer außerordentlich hohen Viskosität auf Temperaturen über 110°C erhitzt werden, um überhaupt verarbeitet werden zu können. Nach Austritt des Extrudates aus der Düsenlippe sollte sich die extrudierte Lösung zu einem gewissen Ausmaß abkühlen und

verfestigen, damit sie vor dem Einbringen in das Fällbad, also vor dem Koagulieren, verzogen werden kann. Ist die Kühlung nicht effizient, so muß die Verweilzeit der extrudierten Lösung in der Luftstrecke entsprechend lang sein, was nur über ein Verlangsamen der Abzugsgeschwindigkeit erreicht werden kann. Wird andererseits mit niedrigerer Temperatur extrudiert, so kommt es zu Problemen bei der Masseverteilung in der Extrusionsvorrichtung.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Folien durch Extrusion einer erhitzten Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist und insbesondere eine hohe Produktionsleistung aufweist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung der eingangs erwähnten Art zur Herstellung cellulosischer Folien umfaßt eine Extrusionsdüse mit einem Extrusionsspalt und ist dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar unterhalb des Extrusionsspalt es eine Zuführung für Kühlgas zur Kühlung der extrudierten Folie vorgesehen ist. Als Kühlgas eignet sich z.B. gekühlte Luft mit einer Temperatur von beispielsweise  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $+5^{\circ}\text{C}$ . Aber auch Luft mit Raumtemperatur kann zur Kühlung des erhitzten Extrudates verwendet werden. Es liegt auf der Hand, daß durch die erfindungsgemäße Kühlung mit Gas über die Parameter Temperatur und Zufuhrmenge die Kühlleistung den jeweiligen Prozeßbedingungen auf einfache Weise angepaßt werden kann, wodurch die Produktivität beträchtlich gesteigert wird.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht darin, daß beiderseits des Extrusionsspalt es eine Zuführung für Kühlgas vorgesehen ist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung dient zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien und ist dadurch gekennzeichnet, daß der Extrusionsspalt der

Extrusionsdüse im wesentlichen ringförmig ausgebildet ist und daß die Zuführung für Kühlgas außerhalb des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes vorgesehen ist. Diese Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung eignet sich gut zur Herstellung von Schlauchfolien mit relativ kleinem Durchmesser von z.B. weniger als 70 mm.

Eine andere bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit ringförmiger Ausbildung des Extrusionsspalt dient zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien mit größerem Durchmesser und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung für Kühlgas innerhalb des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes vorgesehen ist. In diesem Fall muß auch eine Ableitung für gebrauchtes Kühlgas im Inneren des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes vorgesehen sein, da das gebrauchte Kühlgas nicht durch den geschlossenen Schlauch austreten kann. Die Zuführung für Kühlgas ist am besten derart ausgebildet, daß das Kühlgas auf die Austrittskante des Extrusionsspalt gerichtet ist.

Zur besonders effizienten Kühlung weist diese Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung eine weitere Zuführung für Kühlgas auf, welche außerhalb des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes vorgesehen ist.

Besonders bewährt hat sich eine Vorrichtung, die noch zusätzlich im Zentrum des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes eine Zuführung für ein Cellulose-Fällungsmittel und eine Ableitung für Fällbadflüssigkeit aufweist.

Es hat sich weiters als zweckmäßig erwiesen, wenn die erfindungsgemäße Vorrichtung unterhalb der Ableitung für die Fällbadflüssigkeit mindestens eine Distanzscheibe aufweist. Durch dieses Merkmal kann ein Zusammenfallen der extrudierten Folie im Fällbad wirksam verhindert werden.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Folien, bei dem eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in erhitztem Zustand durch eine Extrusionsdüse mit einem Extrusionsspalt extrudiert und die erhitzte, extrudierte Lösung in ein Fällbad geführt wird, um die gelöste Cellulose zu fällen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die erhitzte, extrudierte Lösung vor dem Einbringen in das Fällbad gekühlt wird, indem die erhitzte Lösung unmittelbar nach dem Extrudieren einem Gasstrom ausgesetzt wird. Besonders bewährt hat sich dabei, wenn der Gasstrom im wesentlichen im rechten Winkel zur Extrusionsrichtung steht.

Eine effiziente Kühlung ist dann gegeben, wenn die erhitzte, extrudierte Lösung zwei Gasströmen ausgesetzt wird, wobei dies am besten derart geschieht, daß sie die warme, extrudierte Lösung an ihren gegenüberliegenden Seiten treffen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien mit relativ kleinem Durchmesser (z.B. weniger als 70 mm) angewandt werden, wenn die erhitzte, cellulosische Lösung durch eine Extrusionsdüse mit ringförmigem Extrusionsspalt schlauchförmig extrudiert wird, wobei die erhitzte, schlauchförmig extrudierte Lösung dem Gasstrom an ihrer Außenseite ausgesetzt wird. Zur Herstellung von Schlauchfolien mit größerem Durchmesser ist es am besten, wenn die extrudierte Lösung von innen gekühlt wird. Auch bei dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine besonders effiziente Kühlung dann erzielt, wenn die erhitzte, schlauchförmig extrudierte Lösung sowohl an ihrer Innenseite als auch an ihrer Außenseite einem Gasstrom ausgesetzt wird.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die erhitzte, schlauchförmig extrudierte Lösung nach Kühlung und vor der Führung in das Fällbad an ihrer Innenseite mit einem Cellulose-Fällungsmittel in Kontakt zu bringen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich besonders gut zur Verarbeitung wässriger Lösungen von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO).

An Hand der beigefügten Zeichnung werden bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung noch näher erläutert, wobei die Figur 1 eine Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Folien und Figur 2 eine Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien schematisch zeigen.

Fig. 1 zeigt einen Querschnitt einer länglichen Extrusionsvorrichtung, die im wesentlichen aus einer Extrusionsdüse 1a und zwei Zuführungen 2a und 2b für Kühlgas besteht, mit denen die folienartig extrudierte Lösung 3a beiderseits gekühlt wird. Die Einbringung von Kühlluft in die Zuführungen 2a und 2b ist mit schräg nach unten gerichteten Pfeilen angedeutet. Das gekühlte Extrusionsgut wird über eine Luftstrecke, die durch die Entfernung der Düsenunterseite zur Oberfläche des Fällbades definiert ist, in das Fällbad abgezogen. Im Fällbad koaguliert die Cellulose und das tertiäre Aminoxid wird in das Fällbad abgegeben. Die Fällbadoberfläche ist mit einer strichlierten Linie und mit 4a und 4b sind zwei Führungsleisten angedeutet, die sich im Fällbad befinden. Im Fällbad wird die Folie über eine Rolle (nicht dargestellt) umgelenkt und aus dem Fällbad abgezogen.

Wie der Fig. 1 entnommen werden kann, besteht die dargestellte Extrusionsdüse 1a besteht aus mehreren Teilen, die miteinander verschraubt oder genietet sein können. Der Aufbau dieser Düse entspricht dem Aufbau jener Düsen, die zur Schmelzextrusion polymerer, hochviskoser Stoffe üblicherweise verwendet werden. Beispielsweise ist es vorteilhaft, in der Düse Vorrichtungen zur gleichmäßigen Verteilung der zu extrudierenden Masse vorzusehen (nicht dargestellt).

Die NMMO-Celluloselösung wird von oben der Extrusionsdüse 1a unter Druck zugeführt (mittels vertikalem Pfeil angedeutet),



durch eine Filterplatte gepreßt, die in der Fig. als schwarz ausgezogener Strich dargestellt ist. Diese Filterplatte wird von einer unter ihr befindlichen Stützplatte getragen. Danach gelangt das gefilterte Extrusionsgut in den eigentlichen Düsenkörper, der von den Teilen 9a und 9b gebildet wird. Die NMMO-Celluloselösung wird durch den Extrusionsspalt 5 extrudiert. Der Extrusionsspalt 5 weist eine Querschnittserweiterung auf, die als Dekompressionszone wirkt. Die Extrusionsdüse 1a wird indirekt mittels eines Wärmeträgermediums beheizt, welches durch den schlitzförmigen Kanal 6 geleitet wird. Zwischen Extrusionsdüse 1a und Kühlgas-Zuführung 2a und 2b kann eine Wärmedämmung (nicht dargestellt) vorgesehen sein, um einen Wärmeübergang von der Düse 1a zur Zuführung 2a und 2b zu verhindern.

Die Einstellung des Düsenquerschnittes läßt sich relativ einfach durch Auswechseln der beiden Teile 9a und 9b bewerkstelligen, wobei die Dimensionen der übrigen Vorrichtungsteile nicht verändert werden müssen, was einen entscheidenden Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung darstellt.

Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung, mit der das Extrusionsgut an zwei Seiten mit Kühlgas beblasen wird, wobei die Beblasungsrichtung im wesentlichen im rechten Winkel auf die Extrusionsrichtung steht.

Figur 2 zeigt den Querschnitt einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung von Schlauchfolien. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einer ringförmigen Extrusionsdüse 1b, die aus mehreren Teilen besteht, die miteinander verschraubt oder genietet sein können. Die Einspeisung der Celluloselösung erfolgt exzentrisch von oben, wie durch einen vertikalen Pfeil in der Fig. 2 dargestellt ist. Das Extrusionsgut gelangt in einen ringförmigen Verteilraum 7, der von außen beheizt wird. Vom ringförmigen Verteilraum 7 wird die Lösung durch eine ringförmige Filterplatte gepreßt, die in der Figur als ausgezogener, schwarzer Strich dargestellt ist, und von einer

darunter liegenden Stützplatte getragen wird. Anschließend gelangt die gefilterte Lösung in den geteilten Düsenkörper, der von zwei ringförmigen Hälften 8a und 8b gebildet wird. Auch bei dieser Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist im Extrusionspalt 5 eine Erweiterung zur Dekomprimierung vorgesehen. Ab der Düsenlippe des Extrusionspaltes 5 wird das Extrusionsgut als schlauchförmiges, erhitztes Extrudat in die Luftstrecke gepreßt.

Analog der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung läßt sich auch hier die Einstellung des Düsenquerschnittes relativ einfach durch Auswechseln der beiden Teile 8a und 8b bewerkstelligen.

In der von den beiden Teilen 8a und 8b gebildeten ringförmigen Ausnehmung ist ein ringförmiger Körper eingelegt, der an seiner Außenseite und an seiner Innenseite schraubenlinienförmige Gänge aufweist, durch die die gefilterte Lösung in den Extrusionsspalt gepreßt wird.

Im Zentrum der Ringdüse 1b sind in Form konzentrischer Rohre Zu- und Ableitungen für Kühlluft bzw. gebrauchte Kühlluft und Wasser bzw. Fällbadflüssigkeit vorgesehen. Mit der Bezugsziffer 11a ist die Zuleitung von Kühlluft bezeichnet, die auf einen strömungsmäßig günstig ausgeformten Prallteller 13 gelangt, dort horizontal umgelenkt wird und die schlauchförmig extrudierte Lösung 3b an der Schlauchinnenseite trifft. Ein Leitblech 14 sorgt dafür, daß ein Teil der Kühlluft unmittelbar zur Austrittskante des Extrusionspaltes 5 trifft. Die gebrauchte Kühlluft tritt über die Ableitung 11b wieder aus.

Zur verbesserten Kühlung ist außerhalb des vom Extrusionspalt 5 gebildeten Ringes eine Zuführung 2c für Kühlluft vorgesehen. Die Einbringung dieser zweiten Kühlluft ist - wie in Fig. 1 - mit zwei schräg nach unten gerichteten Pfeilen angedeutet.

Unterhalb des Pralltellers 13 ist eine tellerförmige Scheibe 15 vorgesehen, über die die Innenoberfläche des Schlauches 3b mit

Fällungsmittel (Wasser) benetzt wird. Die Zuführung für dieses Fällungsmittel ist mit der Bezugsziffer 12a bezeichnet.

Um die Folie relativ lange zylindrisch führen zu können, sind unmittelbar unter der Fällbadoberfläche (strichliert angedeutet) Distanzscheiben 16 vorgesehen, deren äußerer Rand abgerundet ist, um die koagulierte, aber noch empfindliche Folie beim Darübergleiten nicht zu beschädigen. Es ist sehr zweckmäßig, darauf zu achten, daß die Auflaufläche, die eine Reibungsfläche zwischen Distanzscheibe 16 und Folie 3b darstellt, gering gehalten wird.

Die Distanzscheibe 16 ist in das Fällbad eingetaucht und dient auch zur Badberuhigung. Außerdem sind Bohrungen vorgesehen, durch welche ein Stoffaustausch stattfinden kann.

Die Führung der Schlauchfolie kann im Fällbad über mehrere Distanzscheiben 16 erfolgen, bevor die Umlenkung über im Fällbad vorgesehene Führungsrollen (nicht dargestellt) erfolgt.

In der in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung ist weiters ein Tauchrohr 17 vorgesehen, über das gebrauchtes Fällungsmittel, das über 12a zugeführt wurde, wieder abgesaugt werden kann. In dieses Tauchrohr münden auch Absaugrohre 18, die unmittelbar über der Fällbadoberfläche vorgesehen sind. Die Funktion dieses Tauchrohres ist nun folgende: Solange die Absaugrohre 18 nicht in die Fällbadoberfläche eintauchen, wird nicht Flüssigkeit sondern Luft abgesaugt. Sobald der Fällbadspiegel steigt und die beiden Absaugrohre eintauchen, wird sowohl über die Absaugrohre 18 als auch über das Tauchrohr 17 Fällbadflüssigkeit abgesaugt, bis die beiden Absaugrohre wieder aus dem Fällbad heraustreten und Luft eingesaugt wird. Durch diese Maßnahme wird auch vermieden, daß es im unteren Bereich des Schlauches, der im Fällbad steht, zu einer Anreicherung von NMMO kommt.

Zweckmäßigerweise sind der Prallteller 13 und die tellerförmige Scheibe 15 am Tauchrohr 17 verschiebbar angebracht, um Kühlung und Innenbenetzung regeln zu können.

Die erfindungsgemäße Kühlung ist derart effizient, daß Folien bei höherem Massedurchsatz extrudiert werden können, als dies mit den im Stand der Technik für Celluloselösungen vorgeschlagenen Extrusionsvorrichtungen möglich ist.

## Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Folien durch Extrusion einer erhitzten Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid, welche Vorrichtung eine Extrusionsdüse (1a; 1b) mit einem Extrusionsspalt (5) umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar unterhalb des Extrusionsspalt (5) eine Zuführung (2a, 2b; 2c; 11a) für Kühlgas zur Kühlung der extrudierten Folie (3a; 3b) vorgesehen ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beiderseits des Extrusionsspalt (5) eine Zuführung (2a, 2b; 2c, 11a) für Kühlgas vorgesehen ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien, dadurch gekennzeichnet, daß der Extrusionsspalt (5) der Extrusionsdüse (1a; 1b) im wesentlichen ringförmig ausgebildet ist und daß die Zuführung (2c) für Kühlgas außerhalb des Ringes vorgesehen ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1 zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien, dadurch gekennzeichnet, daß der Extrusionsspalt (5) der Extrusionsdüse im wesentlichen ringförmig ausgebildet ist und daß eine Zuführung (11a) für Kühlgas und eine Ableitung (11b) für gebrauchtes Kühlgas im Zentrum des vom Extrusionsspalt (5) gebildeten Ringes vorgesehen sind.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung (11a) für Kühlgas derart ausgebildet ist, daß das Kühlgas auf die Austrittskante des Extrusionsspalt (5) gerichtet ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Zuführung (2c) für Kühlgas vorgesehen ist, welche außerhalb des vom Extrusionsspalt (5) ausgebildeten Ringes vorgesehen ist.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Zentrum des vom Extrusionsspalt (5) gebildeten Ringes eine Zuführung (12a) für ein Cellulose-Fällungsmittel und eine Ableitung (12b) für Fällbadflüssigkeit vorgesehen sind.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb einer Ableitung (18) für die Fällbadflüssigkeit mindestens eine Distanzscheibe (16) vorgesehen ist, um ein Zusammenfallen der extrudierten Folie (3b) im Fällbad zu verhindern.

9. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Folien, bei dem eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in erhitztem Zustand durch eine Extrusionsdüse (1a; 1b) mit einem Extrusionsspalt (5) extrudiert und die erhitzte, extrudierte Lösung in ein Fällbad geführt wird, um die gelöste Cellulose zu fällen, dadurch gekennzeichnet, daß die erhitzte, extrudierte Lösung vor dem Einbringen in das Fällbad gekühlt wird, indem die erhitzte Lösung unmittelbar nach dem Extrudieren einem Gasstrom ausgesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusionsrichtung im wesentlichen im rechten Winkel zum Gasstrom steht.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erhitzte, extrudierte Lösung zwei Gasströmen ausgesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erhitzte, geformte Lösung den zwei Gasströmen derart ausgesetzt wird, daß sie die warme, extrudierte Lösung an ihren gegenüberliegenden Seiten treffen.

13. Verfahren nach Anspruch 9 zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien, bei dem die erhitzte, cellulosische Lösung durch

eine Extrusionsdüse mit ringförmigem Extrusionsspalt schlauchförmig extrudiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die erhitzte, schlauchförmig extrudierte Lösung dem Gasstrom an ihrer Außenseite ausgesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 9 zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien, bei dem die erhitzte, cellulosische Lösung durch eine Extrusionsdüse (1a; 1b) mit ringförmigem Extrusionsspalt (5) schlauchförmig extrudiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die erhitzte, schlauchförmig extrudierte Lösung dem Gasstrom an ihrer Innenseite ausgesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die erhitzte, schlauchförmig extrudierte Lösung sowohl an ihrer Innenseite als auch an ihrer Außenseite einem Gasstrom ausgesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die erhitzte, schlauchförmig extrudierte Lösung nach Kühlung und vor der Führung in das Fällbad an ihrer Innenseite mit einem Cellulose-Fällungsmittel in Kontakt gebracht wird.

17. Verfahren nach einem oder mehrerer der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.

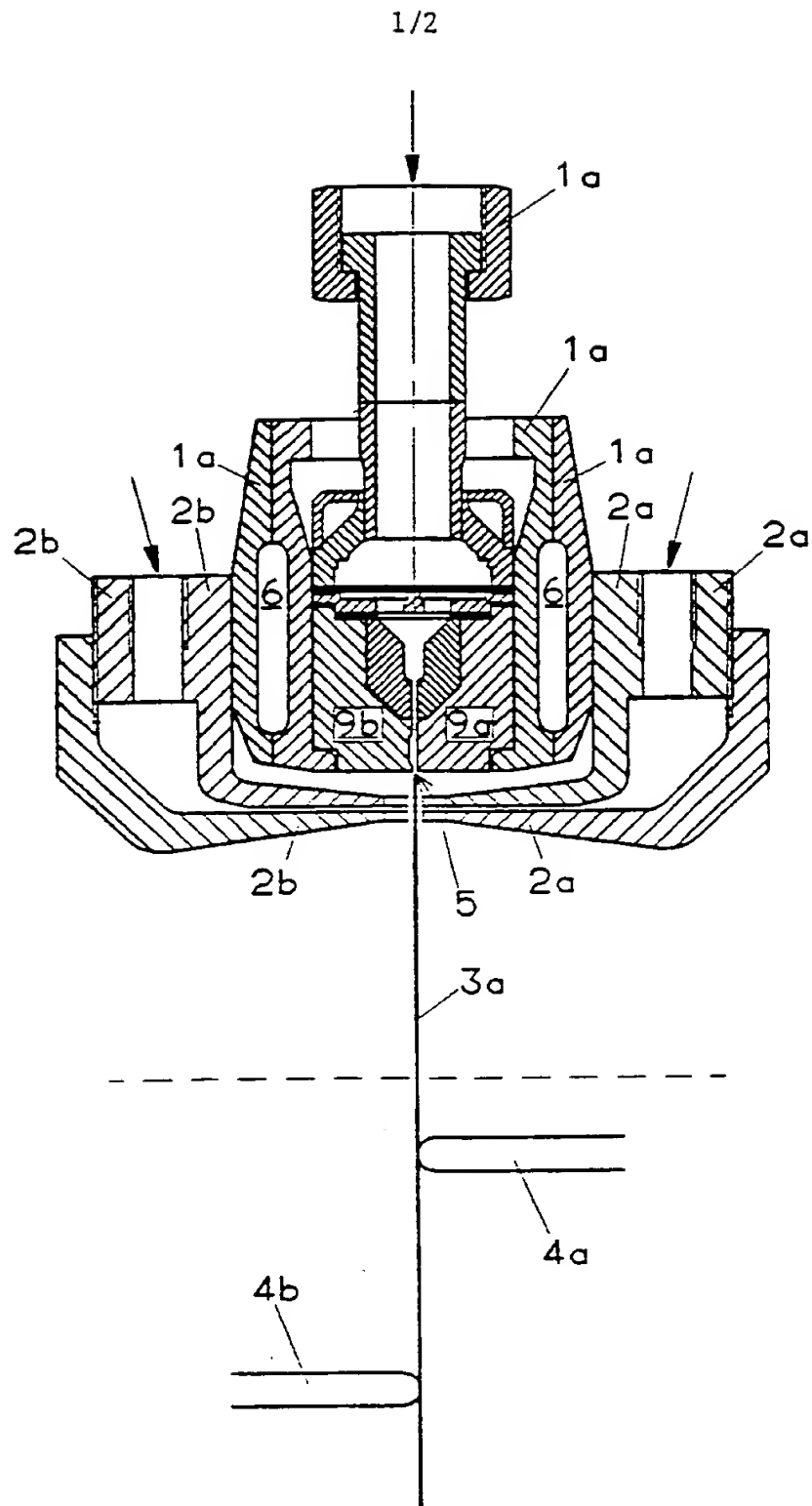
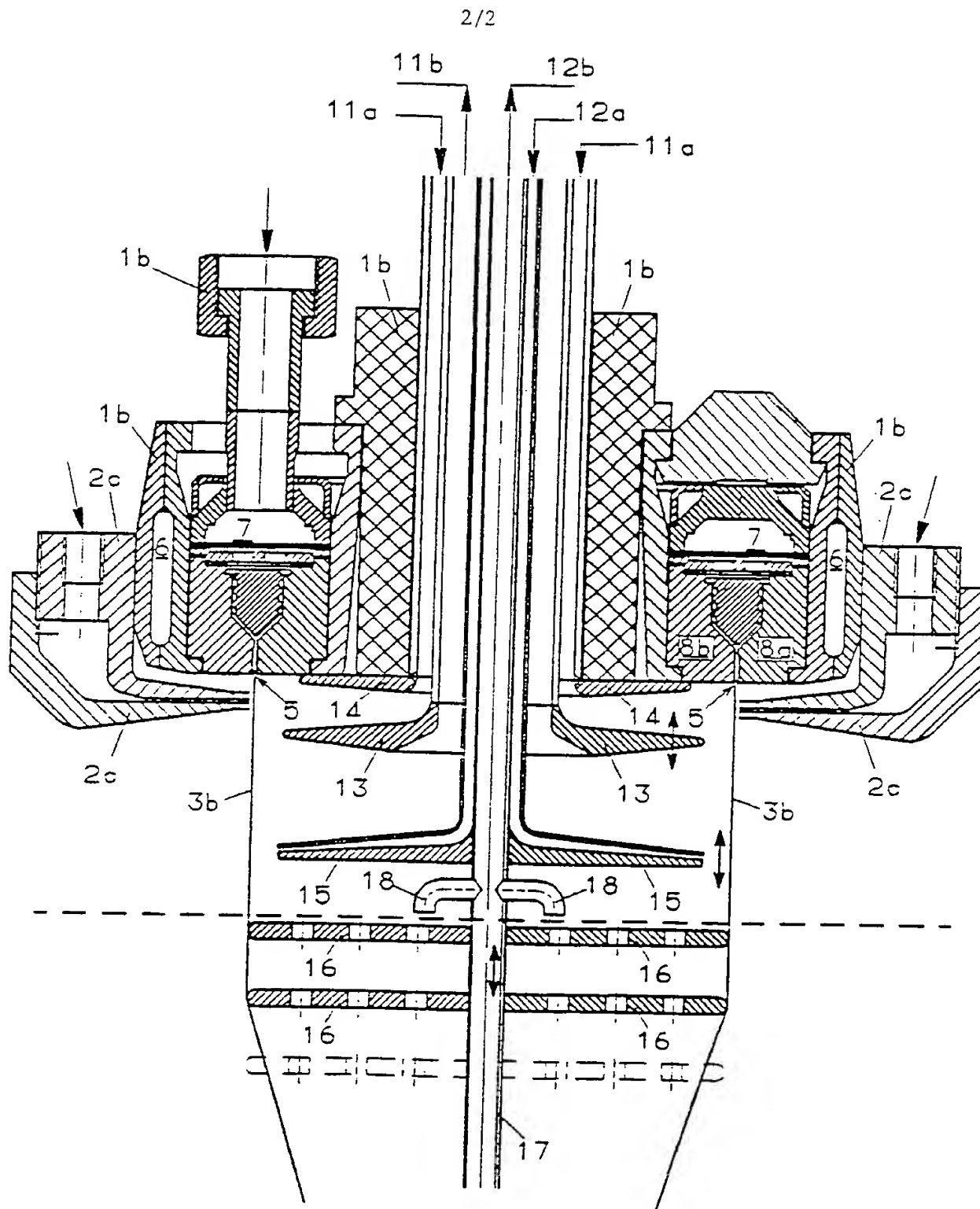


Fig. 1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/AT 94/00099A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B29C47/00 A22C13/00 B29C47/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B29C A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 305 605 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 8 March 1989 see the whole document ---	1-3
A	EP,A,0 553 367 (ALPINE) 18 August 1993 see claims; figures ---	4,6
A	WO,A,93 13670 (VISKASE) 22 July 1993 see the whole document ---	1-17
A	DE,A,20 45 944 (GENERAL MILLS INC.) 15 April 1971 see page 19, line 5 - line 16 -----	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 1994

Date of mailing of the international search report

17 -11- 1994

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Wallene, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 94/00099

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0305605	08-03-89	US-A- 4732727 AU-B- 590111 AU-A- 7720087 JP-A- 1071729 JP-B- 5013816	22-03-88 26-10-89 23-02-89 16-03-89 23-02-93
EP-A-0553367	04-08-93	NONE	
WO-A-9313670	22-07-93	US-A- 5277857 AU-B- 3321993 BR-A- 9205562 EP-A- 0577790	11-01-94 03-08-93 26-04-94 12-01-94
DE-A-2045944	15-04-71	BE-A- 755990 FR-A- 2062239 GB-A- 1261299 NL-A- 7013788	15-02-71 25-06-71 26-01-72 22-03-71

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/AT 94/00099

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 B29C47/00 A22C13/00 B29C47/88		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B29C A22C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 305 605 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 8. März 1989 siehe das ganze Dokument ----	1-3
A	EP,A,0 553 367 (ALPINE) 18. August 1993 siehe Ansprüche; Abbildungen ----	4,6
A	WO,A,93 13670 (VISKASE) 22. Juli 1993 siehe das ganze Dokument ----	1-17
A	DE,A,20 45 944 (GENERAL MILLS INC.) 15. April 1971 siehe Seite 19, Zeile 5 - Zeile 16 -----	1-17
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  24. Oktober 1994		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  17 -11- 1994
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Van Wallene, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 94/00099

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0305605	08-03-89	US-A- 4732727 AU-B- 590111 AU-A- 7720087 JP-A- 1071729 JP-B- 5013816	22-03-88 26-10-89 23-02-89 16-03-89 23-02-93
EP-A-0553367	04-08-93	KEINE	
WO-A-9313670	22-07-93	US-A- 5277857 AU-B- 3321993 BR-A- 9205562 EP-A- 0577790	11-01-94 03-08-93 26-04-94 12-01-94
DE-A-2045944	15-04-71	BE-A- 755990 FR-A- 2062239 GB-A- 1261299 NL-A- 7013788	15-02-71 25-06-71 26-01-72 22-03-71

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**